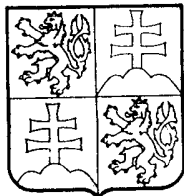


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00532-91.I

(13) A3

5(51) C 07 C 17/20,
C 07 C 19/08

(22) 28.02.91

(32) 02.03.90

(31) 90/487466

(33) US

(40) 12.11.91

(71) E.I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, US

(72) Fernandez Richard Edward, Bear, Delaware, US
Gumprecht William Henry, Wilmington, Delaware, US

(54) Způsob fluorace výměnou halogenu

(57) Způsob fluorace výměnou halogenu se provádí uváděním tuhé kompozice fluoridu alkalického kovu ve styk s plynným halogenovaným uhlovodíkem, který má nahraditelný halogen, jenž je jiný než fluor, čímž se získává fluorovaný uhlovodík mající o alespoň jeden fluor více než výchozí halogenovaný uhlovodík, a fluorid alkalického kovu se popřípadě v přiváděcím proudu regeneruje pomocí HF.

Fluorace výměnou halogenu

Oblast techniky

PŘÍL. PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	21. V. 91	025125
			Čj.

Vynález se týká fluorace nasycených uhlovodíků výměnou halogenu na odpovídající halogenovaný uhlovodík, který je alespoň jednou substituován fluorem navíc než původní halogenovaný uhlovodík. Vynález se zejména týká přeměny nasyceného halogenovaného uhlovodíku, který je alespoň jednou substituován chlorem nebo bromem, na příslušný halogenovaný uhlovodík, u něhož byla provedena alespoň jedna substituce fluorem na místo "alespoň jedné substituce chlorem nebo bromem". Postup podle vynálezu má největší význam pro zlepšení konverze 2-chlor- nebo 2-brom-1,1,1-trifluorethanu, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ nebo $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (poslední dva uhlovodíky jsou v dalším popise uváděné jednotlivě pod označeními "HCFC-133a" a "HBFC-133aB1") na 1,1,1,2-tetrafluorethan a $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (dále uváděný pod označením "HFC-134a"), při čemž se výsledný chlorid nebo bromid kovu ~~z neuva~~ získává jako fluorid kovu pro recyklování do postupu konverze.

Dosavadní stav techniky

HFC-134a a jeho isomér, 1,1,2,2-tetrafluorethan $\text{CHF}_2\text{-CHF}_2$ (dále uváděný pod označením "HFC-134"), jsou značně používané jako pohonné látky v aerosolech a jako chladiva. Zvláštní význam mají jako náhražky Freonu[®] 12, který je komerčním chladivem běžně používaným v podstatě ve všech automobilových vzduch kondicionujících soustavách.

Až dosud nebyla však výroby HFC-134 a HFC-134a komerčně atraktivní. Existuje totiž jistá potřeba pro přeměnu HCFC-133a na HFC-134a postupem, který lze snadno upravit na plněný postup, který minimalizuje potřebu fluorovodíku jakožto zdroje fluoru a při němž se získává požadovaná tetrafluorová sloučenina při vysokém stupni konverze a selektivity a ve vysokém stupni čistoty.

Jak vyplývá z U.S. patentového spisu 4 311 863 (sloupec 1, řádek 26 a další), je z dosavadního stavu v tomto oboru známo, že atom chloru ve skupině $-\text{CH}_2\text{Cl}$ (jakož i v CFC-133a) je značně odolný ^{pro} výměně halogenu za použití fluorovodíku. Jako dosavadní stav se v tomto patentovém spise uvádějí následující odkazy: U.S. patent 2 885 427, U.S. patent 3 664 545, U.S. patent 4 129 603 a publikace Hudlického Chemistry of Organic Fluorine Compounds, MacMillan Co., New York, N.Y. (1962), str. 93.

V U.S. patentu 2 885 427 se popisuje příprava HFC-134a reakcí trichlorethylenu s HF v parní fázi v přítomnosti katalyzátoru připraveného zahříváním hydratovaného fluoridu chromu v přítomnosti kyslíku. Výsledný produkt je směsí fluorovaných uhlovodíků, u nichž se uvádí, že HFC-134a je obsažen v množství 3 mol %.

Hudlický popisuje ve své knize a v U.S. patentu 3 644 545 nesnáze spojené s výměnou fluoru na skupinách $-\text{CH}_2\text{Cl}$ pomocí HF při reakci prováděné v kapalně fázi a katalyzované antimonem, jakož i při reakci v parní fázi.

V U.S. patentu 4 129 603 se popisuje reakce CFC-133a s HF v parní fázi v přítomnosti kysličníku chromu jako katalyzátoru, při níž se získává směs fluorovaných uhlovodíků, jež obsahují HFC-134a v množství 18,2 % objemových.

U.S. patent 1 914 135, australský patent 3 141, U.S. patent 2 739 989 a U.S. patent 3 843 546 popisují fluoraci výměnou halogenu za použití fluoridů alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy. Tyto fluoridy kovů mají však poměrně nízký stupeň reaktivnosti a postupy, při nichž se jich používá, provádějí se obvykle nejlépe v parní fázi za zvýšené teploty 350 až 550 °C uváděním plynného halogenovaného uhlovodíku nad ložem tuhého fluoridu kovu nebo skrze ~~to~~ lože. Halogenid kovu jakožto vedlejší produkt má snahu pokrývat fluorid kovu v průběhu postupující reakce, takže se rychlost reakce zpomaluje, je nutno často vyměňovat fluorid kovu a k řešení tohoto problému je nutno používat dalších prostředků, jež jsou uvedeny dále v těchto patentech.

V britském patentovém spise 941 144 se uvádí, že poměrně vysoké teploty, jichž je zapotřebí při postupech za použití soustavy plyn-tuhá látka, lze snížit a ~~výtěžky~~ výtěžky zlepšit, použije-li se postup ve formě plyn-kapalina. Plynný uhlorovaný uhlovodík se propouští taveninou fluoridu kovu a chloridu kovu při teplotě okolo 300 až 375 °C. Fluoridy kovů, jež jsou popisovány, zahrnují mezi jiným fluoridy sodíku, draslíku a vápníku. Roztavený chlorid kovu, který působí jako rozpouštědlo pro fluorid, může být představován chloridem železitým nebo chloridem zinečnatým nebo jejich směsí, nebo touto směsí s chloridem sodným.

V U.S. patentu 4 311 863 je popisován postup výměny halogenu v soustavě plyn-kapalina ve vodném prostředí. Postup zahrnuje především přeměnu HCFC-133a na HFC-134a reakcí s fluoridem draselným, cesným nebo rubidným v 25 až 65%ním hmotnostně vodném roztoku při zhruba 200 až 300 °C za odpovídajícího tlaku. Ačkoliv se při tomto postupu získává HFC-134a v přiměřených výtěžcích, nelze postup snadno upravit, aby byl málo nákladný, ekonomický, plynule proveditelný, zejména vzhledem k vyšším tlakům, jichž je zapotřebí k udržování vodné směsi v kapalném stavu při ^{požadovaných} prováděcích teplotách a vzhledem k nadměrné korozi reaktorových materiálů za podmínek postupu. Je nutno upozornit, že ve sloupci 5, řádek 34 a další, tohoto patentového spisu se uvádí, že HF v nepřítomnosti vody dále nereaguje["... 2-chlor-1,1,1-trifluorethan, CFC-133a, byl utvářen ve styk s roztaveným KF.HF v nepřítomnosti vody. Nenastala žádná reakce (podtrženo)"].

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález představuje způsob fluorace výměnou halogenu nasycených halogenovaných uhlovodíků, s výhodou plynulým způsobem, který zahrnuje následující stupně:

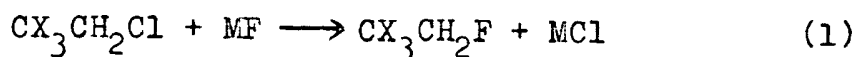
1. Uvedení ve styk tuhé kompozice, která se skládá v podstatě z fluoridu alkalického kovu vzorce MF, v němž M znamená alespoň jeden alkalický kov o atomovém čísle 19 až 55,

1. sloušek, g.
tj. draslík K nebo cesium Cs či rubidium Rb, s výhodou Cs, s plynným halogenovaným uhlovodíkem majícím alespoň jeden zaměnitelný halogen, který je jiný než fluor, tj. chlor nebo brom, v molekule, s výhodou CX_3CH_2Cl , v níž X je alespoň jeden Cl nebo F, při teplotě, při níž jsou jak původní halogenovaný uhlovodík, tak i fluorované produkty v plynném stavu, až při teplotě, jež leží pod nižší rozkladnou teplotou původního halogenovaného uhlovodíku nebo fluorovaného produktu, s výhodou asi 150 až asi 450 °C, při tlaku nižším nebo vyšším než je atmosferický tlak, až při tlaku 140 kg.cm⁻² (2000 psi), s výhodou při posléze uvedeném tlaku za účelem zvětšení produktivity, obvykle při 1 až asi 106 kg.cm⁻² (14,7 až asi 1500 psi), po dobu několika málo vteřin až několik hodin, obvykle 0,5 minuty až dvě hodiny, tj. při tlaku a době, jež dostačují k tomu, aby se získal alespoň jeden reakční produkt, který má v molekule alespoň jeden fluor navíc vzhledem k původnímu halogenovanému uhlovodíku, s výhodou CX_3CH_2F , a až se zbylá tuhá kompozice MF zbaví alespoň částečně obsahu fluoridu a obohatí obsahem halogenidu, který je jiný než fluorid, tj. MCl;

2. Fluorovaný reakční produkt se ze zbylé kompozice izoluje a ~~znovu~~ získává a popřípadě,

3. Zbylá kompozice se uvádí ve styk s plynným bezvodým HF v přítomnosti nebo nepřítomnosti halogenovaného uhlovodíku, aby se obsah halogenidu, který je jiný než fluorid, přeměnil na HX, kde X je chlor nebo brom, a plynný HX se oddělí od tuhé kompozice obohacené MF.

Způsob podle tohoto výsledku lze vyjádřit následující rovnicí 1



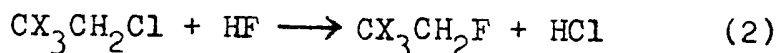
v níž X a M mají shora uvedené významy.

S překvapením bylo zjištěno, že v případě, kdy alespoň jednou ze skupin X je Cl, jako v $-CCl_3$, $-CCl_2F$ a $-CClF_2$, lze reakci snadno ovládat, aby se získávala v podstatě výlučně sloučenina se skupinou $-CH_2F$, to je v podstatě bez záměny Cl ve skupině $-CX_3$. V případě, kdy skupinou $-CX_3$ je $-CF_3$,

je produktem $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, tj. HFC-134a.

Je třeba poznamenat, že X může znamenat jak halogen, například v $-\text{CClF}_2$, tak i H nebo R, při čemž R je alkylová nebo arylová skupina, obsahující popřípadě halogen. Skupinou $-\text{CX}_3$ může tudíž být $-\text{CH}_3$, $-\text{CR}_3$ nebo kterákoliv z kombinací mezi těmito dvěma extremy.

Podle jiného význaku tohoto vynálezu se může fluorid alkalického kovu, MF v rovnici (1), připravovat in situ reakcí chloridu alkalického kovu MCl, který může být čerstvě připravený anebo to může být vedlejší produkt MCl z rovnice (1), s plyným fluorovodíkem HF za použití buď samotného nebo ve spojení s plynou reakční složkou $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, při čemž výsledkem je konverze $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ na $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{F}$ fluorovodíkem HF, jak je znázorněno v rovnici (2):



Podle dalšího, jiného význaku vynálezu se plyný $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ a HF mohou uvádět společně a plynule nebo přerušovaně ve styk s fluoridem alkalického kovu za kontrolovaných podmínek teploty, při čemž se fluorid alkalického kovu regeneruje plynule nebo přerušovaně in situ z chloridu alkalického kovu jakožto vedlejšího produktu reakce.

Při výhodném postupu podle vynálezu se fluorid alkalického kovu uvádí přerušovaně nebo plynule ve styk s plyným tetrahalogenethanem, popřípadě v přítomnosti plyného HF při účinné teplotě, která se pohybuje od asi 150 do asi 450 °C, aby se získal příslušný 1,1,1-trihalogen-2-fluorethan, a fluorovaný produkt se znovu získává z výsledného proudu plyného produktu.

Výchozím 1,1,1-trihalogen-2-chloethanovým materiálem mohou být $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CCl}_2\text{FCH}_2\text{Cl}$, $\text{CClF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ nebo směs kterýchkoliv dvou nebo více z nich. Jakožto výchozímu materiálu se dává přednost $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ a $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ je výhodným trihalogen-2-fluorethanem, vzhledem k tomu, že poslední má větší ekonomickou důležitost.

Způsob podle vynálezu se proto s výhodou používá pro přípravu HFC-134a. Jak je blíže objasňováno v následujících

příkladech, lze postupem podle vynálezu vyrábět HFC-134a ve vysokých výtěžcích (při vysokých selektivitách) při vysokém stupni konverze $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$. Kromě toho lze HFC-134a získávat takřka neznečištěný 1,1-difluor-2-chlorethylenem nebo jinými nečistotami, jež se obvyklými metodami nesnadno oddělují. HFC-134a (t.v. $-26,5^\circ\text{C}$) lze také získávat ve vysokém stupni čistoty jednoduchými prostředky, jako je frakční destilace. Nezareagovaný $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (t.v. $6,1^\circ\text{C}$) se může znovu získávat rovněž ve vysokém stupni čistoty a lze jej recyklovat do další výroby tetrafluorethanu způsobem podle vynálezu.

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ a jiný materiál $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ se může převádět na odpovídající $-\text{CH}_2\text{F}$ derivát za poměrně mírných podmínek v plynné fázi, což je překvapivé vzhledem k nesnázím, k nimž se došlo u doposavadního stavu přeměny $-\text{CH}_2\text{Cl}$ na $-\text{CH}_2\text{F}$ sloučeniny.

Kompozice fluoridu alkalického kovu skládá se v podstatě z fluoridu alkalického kovu, u něhož může být alkalickým kovem Na, Li, K, Rb a Cs, avšak s výhodou jsou to kovy o atomovém čísle 19 až 55, tj. K, Rb a Cs. Lze používat rovněž směsí těchto alkalických kovů, včetně směsí obsahujících malá množství fluoridů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin s nižším atomovým číslem.

Fluorid alkalického kovu může být bez podložky, tj. ve formě granulí, jemně rozmělněného prášku nebo v jiné částicové formě, nebo může být nanesen na vhodnou podložku, jako je uhlík, fluorid vápenatý nebo fluorid jiných kovů alkalických zemin, nebo fluorid hlinitý. Posléze uvedeným fluoridem může být vysoce fluorovaný kysličník hlinitý, který se získá reakcí HF s kysličníkem hlinitým, při čemž obsah fluoru odpovídá obsahu AlF_3 v množství alespoň ^{asi} 85 %, s výhodou alespoň asi 95 %.

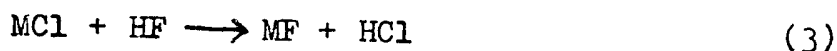
Reakční teplota se může pohybovat v širokém rozmezí. Obvykle je v rozsahu od asi 150°C do asi 450°C , s výhodou od asi 200°C do asi 400°C , což závisí na $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ a fluoridu alkalického kovu. Obecně vzato, čím větší je obsah fluoru ve

výchozí látky, tím vyšší bude minimální reakční teplota. Rovněž čím vyšší je atomové číslo alkalického kovu u fluoridu alkalického kovu, tím nižší může být prováděcí teplota. Při teplotách nižších než jsou tyto limity jsou konverze příliš nízké pro komerční výrobu, zatím co při teplotách nad těmito limity se selektivita reakce výroby požadované $-\text{CH}_2\text{F}$ sloučeniny snižuje zřetelně pobočnými reakcemi.

Reakční tlak není kritický za předpokladu, že není tak vysoký, aby měl za následek kondenzaci plynné reakční složky $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ v průběhu reakce při požadovaných prováděcích teplotách.

Reakční doba může se pohybovat v širokých mezích, od několika sekund až po více hodin, což závisí na reakčních složkách, teplotě a požadovaném výsledku. Je obvykle snahou, aby v případě, že reakce probíhá podle rovnice (1), jak byla uvedena shora, se fluorid alkalického kovu jako reakční složka popřípadě zcela spotřeboval, tj. aby se přeměnil na odpovídající chlorid alkalického kovu.

Dobu reakce lze prodloužit a rychlost výroby produktu udržovat pomocí konverze chloridu alkalického kovu jakožto vedlejšího produktu, prováděné in situ na fluorid pomocí HF (rovnice 3):



Teplota při této konverzi má být nad teplotou tání odpovídajícího bifluoridu MHF_2 , který se vytváří další reakcí MF s HF (rovnice 4):



S výhodou se používá teploty alespoň 100°C vyšší, výhodněji pak alespoň o 150°C vyšší, než je teplota tání bifluoridu, který je mnohem méně aktivní pro daný účel ve srovnání s MF. Tudíž, když M značí K, bude teplota s výhodou alespoň kolem 330°C , výhodněji alespoň kolem 380°C ; značí-li M rubidium Rb, bude teplota s výhodou alespoň 310°C , výhodněji pak alespoň asi 360°C ; když M značí Cs, bude teplota alespoň 280°C , výhodněji však alespoň 330°C . Teplota pro konverzi MCl na MF se s výhodou udržuje pod

zhruba 400 °C, používá-li se jako výchozí látky CX_3CH_2Cl s HF v proudě plyných reakčních složek, aby se dosáhlo co nejmenšího rozkladu vlivem tepla a co nejméně jiných pobočných reakcí u výchozího CX_3CH_2Cl a jeho fluorovaného reakčního produktu. Při nepřítomnosti výchozí látky může být teplota pro konverzi MCl na MF vyšší, až do 500 °C, například.

Normální směs plyného reakčního produktu, která obsahuje CX_3CH_2F jako produkt, nezreagovaný CX_3CH_2Cl a vedlejší produkty, v případě, že nějaké vznikají, může se dále zpracovat kterýmkoliv z rozmanitých způsobů, jež jsou v daném oboru techniky známe. Směs se může například prát vodou, vodným roztokem zásady nebo vodným roztokem kyseliny, aby se odstranily jakékoliv kyselé nebo ve vodě rozpustné látky, jež mohou být přítomné. Jedním z vhodných promývacích roztoků je 20,7%ní vodná HCl předem ochlazená na -60 °C. Toto praní umožňuje shromáždit nízkovroucí organické látky jako kapaliny a dále je čistit frakční destilací.

Mezi fluorované reakční produkty, které lze připravovat postupem podle tohoto vynálezu, patří CCl_3CH_2F , CCl_2FCH_2F , $CClF_2CH_2F$ a CF_3CH_2F , což závisí na výchozí látce. Nezreagovaný výchozí materiál se může znovu vracet do reaktoru. Vedlejší produkty, které mohou být rovněž přítomné, zahrnují takové produkty, jež vznikají takovými pobočnými reakcemi, jako je dehydrohalogenace a štěpení vazby uhlík-uhlík.

Jak bylo v předchozím textu uvedeno, jsou reakční produkty CX_3CH_2F vhodné pro použití jako chladiwa, rozpouštědla, nadouvadla a jako meziproducty pro přípravu jiných užitečných výrobků. Protože obsahují vodík, mají menší škodlivý vliv na okolní prostředí.

Reakční zařízení není jednoznačné, takže se může používat kteréhokoliv ze zařízení, jichž se normálně používá pro uskutečňování reakcí ~~plyn-kapalina~~ plyn-tuhá látka. Vhodná a výhodná je plochá nádoba, v níž je umístěn tuhý fluorid alkalického kovu tak, aby se dosáhlo velkého povrchu pro reakci s plynou sloučeninou CX_3CH_2Cl . Reaktor je konstruován z materiálů, jež odolávají účinku halogenovaných látek,

včetně HF a HCl. Mezi vhodné konstrukční materiály patří zde nerezové oceli, slitiny s vysokým obsahem niklu, jako je Monel, Hastalloy a Inconel, a plastické hmoty, jako polyethylen, polypropylen, polychlortrifluorethylen a polytetrafluorethylen.

Jednotlivá provedení tohoto vynálezu jsou blíže objasnována v následujících příkladech, při čemž příklad 6 představuje nejlepší způsob provádění vynálezu.

Příklady byly prováděny v reakční trubici z nerezové oceli o průměru 2,54 cm (1 palce) a délce 33 cm (13 palců), která byla vybavená trubicí pro přívod plynu, odváděcí trubicí a elektricky vytápěnou trubkovou píčkou kontrolovanou termočlánkem umístěným ve středu reaktoru. Vývodní trubka byla spojena seriově s primární pračkou plynu obsahující vodný roztok sody, s dodatečnou pračkou a plynovým chromatografem (GC), který byl upravený na automatický vzorek a analýzu plynného výtoku z reaktoru. V některých příkladech byly výsledky plynového chromatografu ověřeny hmotovým spektrometrem (MS). ~~Jako plynového chromatografu~~ Všechny použité reakční složky byly bezvodé. Jako plynového chromatografu bylo použito modelu Hewlett Packard 5880, u něhož se používá plamenového ionizačního detektoru a obvyklé čtyřsložkové kolony. Analýzy roztoků vycházejících z pračky se prováděly za použití fluoridových a chloridových specifických iontových elektrod.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Do nerezové reakční trubice o průměru 2,54 cm a délce 33 cm se vloží 87 gramů práškovitého (reakčního stupně) fluoridu draselného, který obsahuje asi 7 gramů vody. Reakční trubice obsahuje uvnitř elektricky vytápěnou píčku. Fluorid kovu se vysuší na místě uváděním suchého dusíku při 305 °C po dobu 25 hodin. Potom se do reaktoru uvádí z válce plyn $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ při počáteční rychlosti 18 ml/minutu po dobu 422 minů při zhruba 300 °C. Rychlost přívodu $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ po-

stupně klesne na 6,8 ml/minutu během reakční periody, jak se válec postupně vyprazdňuje. Proud reakčního produktu se periodicky zkoumá odebráním vzorku, při čemž se zjistí, že se skládá v podstatě z $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CF}_2=\text{CH}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCl}$ a nezreagovaného $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$.

Během prvních 5 až 77 minut reakce se pohybuje přeměna $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ na produkty mezi asi 10 až 24 %, selektivita (nebo výtěžek konverze) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ v nízkém rozsahu, asi 2 %, až vysokém rozsahu, asi 73 %. Konverze $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ nastává v rozsahu 16 až 28 % a u $\text{CF}_2=\text{CHCl}$ je konverze v rozsahu 9 až 77 %. Potom se konverze $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ustálí na asi 15 až 17 %, při čemž výtěžky produktu se pohybují takto: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 72 až 75 %, $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 21 až 25 % a $\text{CF}_2=\text{CHCl}$ 3 až 5 %.

Příklad 2

Postup podle příkladu 1 se opakuje s tou výjimkou, že se místo fluoridu draselného použije fluorid sodný (57,6 gramů) a reaktor se zahřívá v písečné lázni na 250 °C. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ se přivádí rychlostí 32 ml/minutu a reakční teplota se zvýší po 50 °C na 400 °C v průběhu 1680 minut. Přeměna $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ je v průběhu reakce menší než 11 %.

Příklad 3

Peletky uhlíku (80 gramů) o rozměrech 6 až 8 mesh, tj. o maximálním rozměru zrna 3,327 až 2,362 mm, nechají se nasáknout ve 30%ním hmotnostně vodném roztoku KF. Vlhké peletky se umístí se vloží do reakční trubice z nerezové oceli o rozměrech 2,54 x 33 cm podle příkladu 1 a vysuší se uváděním suchého dusíku při 300 °C po 20 hodin. Po ochlazení na teplotu místnosti se trubice zavíčkuje, zváží a zjistí se, že obsahuje 68,3 gramů pelet namočených zpracovaných KF, obsah KF je 8 % hmotnostních.

Reaktor se potom zahřeje na 253 až 257 °C proudem suchého dusíku, který se uvádí reaktorem. Proud dusíku se na-

hradí proudem plynného $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ při rychlosti 31 ml/minutu po dobu 432 minut. Po prvních 70 minutách je konverze $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ na hodnotě 63 % a výtěžek (selektivita) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ činí 98 %, u $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ je 0,9 % a u $\text{CF}_2=\text{CHCl}$ 1,1 %. Po 100 minutách klesne výtěžek $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ na 7 %, výtěžek $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ zůstává na výši 94 %, výtěžek $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ se nemění, zatím co výtěžek $\text{CF}_2=\text{CHCl}$ se zvýší na 6 %. Potom se přeměna $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ zmenší na méně než asi 1 %, při čemž výtěžky $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ zůstávají na výši rozsahu 80 až 90 %.

Při opakování shora uvedeného postupu při 200 °C nastává konverze $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ v menší míře než je 1 % po celou dobu a selektivita přeměny na $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ je 99 až 100 %.

Příklad 4

Postup podle příkladu 3 se opakuje s tou výjimkou, že se použije podložky pro KF, která se skládá z hoblin PCB uhlíku (61 gramů). Obsahuje 24,3 hmotnostních % KF (80,3 gramy) po nasáknutí v roztoku KF a vysuší se při 261 °C v proudu suchého plynného dusíku. Doba reakce při 261 °C trvá 560 minut. Maximum konverze $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ je 51 % při selektivitě na $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ v rozsahu mezi 70 a 80 %. Vedlejší produkty obsahují CHF_3 a CF_3CH_3 kromě $\text{CF}_2=\text{CH}_2$.

Příklad 5

Postup podle příkladu se znovu opakuje s tou výjimkou, že se (a) uhlíková podložka impregnuje 38,5%ním hmotnostně vodným roztokem fluoridu cesného, (b) do reaktoru se vloží 129 gramů vlhkého uhlíku impregnovaného CsF, který se vysuší dusíkem při zahřívání na 250 °C, a (c) rychlost uvádění $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ je 50 ml/minutu při 250 až 252 °C.

V průběhu 805 minut se odebere 59 vzorků z proudícího produktu. Konverze $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ na požadované produkty je během prvních 26 minut 99 %, výtěžek $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ je 75 %, $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 22 %, $\text{CF}_2=\text{CHF}$ 3 % a $\text{CF}_2=\text{CHCl}$ nula. Po dalších 36 minutách

klesne konverze $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ na 73 %, zatím co výtěžek $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ se zvýší na 94 %.

Konverze $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ dále s časem klesá a asi po 380 minutách činí 15 až 20 %, zatím ^{to} výtěžek $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ zůstává na 98 až 99 %. Všechny výtěžky, CHF_3 , $\text{CF}_2=\text{CH}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHF}$ a $\text{CF}_2=\text{CHCl}$, jsou nižší než 1 %, při čemž výtěžek $\text{CF}_2=\text{CHCl}$ je nulový během posledních 640 minut reakční doby.

Příklad 6

Postup podle příkladu 5 se opakuje s tou výjimkou, že se (a) použije 69,3 gramů uhlíkové podložky (suchá hmotnost), která obsahuje 38,5 % hmotnostních CsF, (b) reakční teplota se udržuje při 200 až 202 °C a (c) reakční doba trvá 555 minut. Během prvních 56 minut se vyrobí $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ v kvantitativním výtěžku, který v průběhu dalších 128 minut klesne postupně na 20 % a během posledních 371 minut činí v podstatě 10 %.

Příklad 7

Postupuje se podle příkladu 3 s tou výjimkou, že se (a) do reaktorové trubice vloží 72,1 gramů KF na uhlíku (20 % hmotnostních KF), ^{než je} suchá hmotnost báze, předem vysušeného dusíkem při 200 °C, (b) organickou surovinou je 1,1,1,2-tetrachlorethan, který se přivádí přibližně rychlostí 0,8 gramu/minutu do parního odpařovačku, aby se získal proud páry v množství přibližně 130 ml/minutu, a (c) teplota reaktoru je zpočátku 264 °C a postupně se zvyšuje na okrouhle 300 °C během prvních 60 minut, potom se postupně snižuje na asi 245 °C v průběhu dalších 120 minut.

Se vzorkováním reakčního produktového proudu se začne po 75 minutách jeho kondenzací při 0 °C a pokračuje se ^{v tom} každých dalších 5 minut po zbytek reakční doby. Směs produktu skládá se v podstatě z $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{F}$ a $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$.

Příklad 8

Postupuje se podle příkladu 7 s tím rozdílem, že se (a) jako suroviny použije $\text{CClF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ a (b) reakční teplota se udržuje mezi 235 a 241 °C. Se vzorkováním produktového proudu se započne po prvních 100 minutách reakce, při čemž během dalších 80 minut se vzorky odebírají každých 5 minut. Konverze $\text{CClF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ je přibližně 30 % při selektivitě přeměny na $\text{CClF}_2\text{CH}_2\text{F}$ přibližně 55 % při 100 minutách trvání reakce. Během dalších 10 minut jak konverze, tak i selektivita klesají zhruba na 10 % a po zbylou dobu reakce se pak pohybují mezi 5 a 10 %.

Znovu se podotýká, že substituce chloru fluorem nastává neočekávaně na skupině $-\text{CH}_2\text{Cl}$ a nikoliv na skupině $-\text{CClF}_2$.

Příklad 9

V tomto příkladě se popisuje způsob přípravy $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ z $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ působením KF, regenerace spotřebovaného (vyčerpaného) KF reakcí s HF a pokračující výroba $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$.

Postupuje se podle příkladu 3, pouze s tou výjimkou, že se do reaktoru vloží 86 gramů uhlíkových pelet, které se předem nechají nasáknout přibližně 16 hodin v 6molárním vodném roztoku KF, potom se odfiltrují a vysuší ve vakuové sušárně po dobu 16 hodin při 200 °C. Uhlík nasycený KF se propláchne suchým dusíkem za zehřívání na 250 °C. Potom se proud dusíku nahradí proudem $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, který se přivádí rychlostí 50 ml/minutu po dobu 944 minut. Během této doby zvýší se konverze $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ze 16 % při selektivitě přeměny na $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 89 % po počátečních 3 minutách přibližně na 60 % konverze při selektivitě přeměny na $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 99 % ~~během končících~~ na konci 10 minut. Potom se konverze snižuje postupně pod 1 %, což lze přičíst úbytku dosažitelného KF s časem, avšak selektivita přeměny na $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ zůstává na výši 98 až 99 %.

Ke konci doby 944 minut se přiváděný $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ nahradí

přívodem suchého dusíku a reakční teplota se zvýší na 500 °C přibližně na dobu 50 minut. Proud dusíku se potom nahradí proudem HF uváděným rychlostí 90 až 100 ml/minutu po dobu 134 minut, kdy se proud HF nahradí suchým dusíkem a teplota se nechá klesnout na 250 °C. Potom se znovu uvádí proud $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ při 250 °C po 368 minut. V prvních 18 minutách zvýší se stupeň konverze $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ na 7 % při selektivitě přeměny na $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 100 %, potom se postupně snižuje na méně než 1 % a je provázen poklesem selektivity přeměny na $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ ve výši asi 26 % během zbývajících běhu reakce.

Výsledky dokazují, že přeměna KCl na KF probíhá in situ, avšak že doba působení HF je příliš krátká k tomu, aby se malý podíl KCl jako vedlejšího produktu přeměnil na KF.

Příklad 10

V tomto příkladě se popisuje příprava $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ reakcí $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ s HF a KCl. Postupuje se podle příkladu 8, s tím rozdílem, že se do reaktorové trubice vloží 70 gramů (suchá hmotnost) uhlíkové podložky impregnované 11,2%ním hmotnostně KCl (suchá hmotnost). Reaktor se zahřeje na 250 °C za uvádění suchého dusíku reaktorem. Potom se dusík nahradí plynou směsí skládající se z 1 objemového dílu HF a 5 objemových dílů $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ při společné rychlosti proudu přibližně 62 ml/minutu a teplota se zvýší na 300 °C. Po 50 minutách činí konverze $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 2 %, selektivita přeměny na $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ je pak 28 %. S reakcí se pokračuje po dalších 400 minut při teplotách mezi 250 a 300 °C a molárním poměru HF/ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 2/5 až 2,5/5, při čemž se konverze nebo výtěžek $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ málo mění. Teplota se zvýší na 350 °C a udržuje 80 minut, během kteréžto doby se konverze $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ zvýší na 4 až 5 %, při čemž výtěžek $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ je přibližně 26 %. Zvýšení teploty má za následek další pokles konverze, na 13 %, která se v průběhu dalších 250 minut zvýší na 21 % při výtěžku $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ pohybujícím se mezi 16 a 19 %. Zvýšení teploty na 400 °C a molárního poměru HF/ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ na 1/1 má za následek zvýšení

konverze na 31 % a zvýšení selektivity přeměny na $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ na 28 %.

Příklad 11

Postupuje se podle příkladu 9. Do reaktoru se vloží 74,7 gramů uhlíkové podložky obsahující 20,5 % hmotnostních KF a obsah reaktoru se zahřívá na 300°C pod suchým dusíkem. Průchod dusíku se nahradí proudem plynného $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ při rychlosti toku 50 ml/minutu. Po 55 minutách je konverze $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 57 % a selektivita pro $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 75 %. Po uplynutí 64 minut se přivádí plynný HF rychlostí 50 ml/minutu v molárním poměru $\text{HF}/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ rovnajícím se 1/1. Po celkové reakční době 83 minut je přeměna $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ přibližně 15 % a selektivita přeměny na $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ přibližně 84 %. Jak konverze, tak i selektivita s časem klesaly a popřípadě ustálily jednotlivě na 2 % a 80 %.

Příklad 12

Postup podle příkladu 11 se opakuje s tou výjimkou, že se (a) reakční teplota zvýší na 400°C , (b) vyčerpaná šarže halogenid kovu-uhlík (z příkladu 11) se použije a vysuší při 300°C po dobu 16 hodin, (c) se spoluuváděním HF se započne po 75 minutách a (d) reakční doba se prodlouží na 830 minut.

Po prvních 63 minutách činí konverze $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 65 % při selektivitě na $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ okolo 70 %. Po 90 minutách konverze klesá na přibližně 20 % a selektivita na přibližně 41 %. Potom, v průběhu zbývajících částí reakce se konverze $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ postupně zvětšuje ze spodní hodnoty 17 % při 120 minutách až po asi 30 %, při čemž selektivita přeměny na $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ se zvětšuje z 31 na 37 %.

S odkazem na příklad 11 je třeba poznamenat, že lepších výsledků, v termínech konverze $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ a selektivity pro $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, dosáhne se při teplotě 400°C než při 300°C . V této souvislosti je nutno zdůraznit, že tlak páry HF nad

soustavou KHF_2 - reakční produkt KF a HF , který je mnohem méně účinný než KF pro daný účel, je přibližně 0,564 atmosfér při 400 °C a pouze 0,052 atmosfér při 300 °C. Jinak řečeno, čím vyšší je stupeň disociace bifluoridu alkalického kovu MHF_2 , tím vyšší je konverze organického halogenidu a tím lepší je požadovaný výsledek.

532-91

PRIL -	URAD PRO VYNALEZY A OBJEVY	21. V. 91	025125	č. 1
		DOKLAD		

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob fluorace výměnou halogenu nasyceného halogenovaného uhlovodíku, který má alespoň jeden nahraditelný halogen jiný než je fluor, na fluorovaný produkt mající alespoň jeden fluor v molekule navíc ve srovnání s nasyceným halogenovaným uhlovodíkem, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se skládá z následujících stupňů: (1) nasycený halogenovaný uhlovodík se uvede ve styk s tuhou kompozicí, která obsahuje fluorid alkalického kovu vzorce MF, při teplotě, při níž jak původní halogenovaný uhlovodík, tak i fluorovaný produkt jsou v plynném stavu, až při teplotě ležící pod teplotou rozkladu uvedeného halogenovaného uhlovodíku nebo uvedeného fluorovaného produktu, a to při té z obou posléze uvedených teplot, která je nižší, při tlaku a po dobu, jež stačí k tomu, aby se získal alespoň jeden reakční produkt, který má v molekule alespoň jeden fluor navíc než uvedený nasycený halogenovaný uhlovodík, a aby se zbylá tuhá kompozice alespoň částečně zbavila svého obsahu fluoridu a obohatila obsahem halogenidu jiným než je fluorid; (2) načež se fluorovaný reakční produkt izoluje a získá.

2. Způsob přípravy fluorovaného ethanu obecného vzorce CX_3CH_2F , v němž X znamená Cl nebo F, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se

(i) tuhá kompozice skládající se v podstatě z fluoridu alkalického kovu MF, kde M značí alespoň jeden alkalický kov o atomovém čísle od 19 do 55, uvádí plynule ve styk s

(ii) plynným proudem halogenethanu CX_3CH_2Cl , kde X značí Cl nebo F, při účinné teplotě v rozsahu asi 150 až asi 450 °C a podobu postačujícímu k tomu, aby se získal (a) proud plynného produktu obsahující CX_3CH_2F , kde X značí Cl nebo F, a aby se kompozice fluoridu alkalického kovu obsahující chlorid alkalického kovu alespoň částečně vyčerpala, a

(iii) z kompozice alkalického kovu se separuje proud plynného produktu.

3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že fluorid alkalického kovu je uložen na tuhé podložce.

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že podložkou je uhlík v částicích.

5. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako fluorid alkalického kovu používá fluorid draselný a teplota je v rozsahu asi 250 až asi 400 °C.

6. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako fluorid alkalického kovu používá fluorid cesný a teplota je v rozsahu asi 200 až asi 350 °C.

7. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se fluorid alkalického kovu vyrábí reakcí fluorovodíku s odpovídajícím chloridem alkalického kovu.

8. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se alespoň částečně vyčerpaná kompozice fluoridu alkalického kovu regeneruje působením plynného fluorovodíku při teplotě v rozsahu účinné teploty, která je alespoň o asi 100 °C vyšší než teplota tání bifluoridu alkalického kovu odpovídajícího fluoridu alkalického kovu.

9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se fluorovodík uvádí ve styk s uvedenou tuhou kompozicí současně se sloučeninou CX_3CH_2Cl .

10. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako halogenethanu používá CF_3CH_2Cl a uvedený proud plynného produktu obsahuje CF_3CH_2F .

11. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako uve_d_e_n_é_h_o_h_a_l_o_g_e_n-ethanu používá $CClF_2CH_2Cl$ a uvedený proud plynného produktu obsahuje $CClF_2CH_2F$.

12. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako halogenethanu používá CCl_2FCH_2Cl a uvedený proud plynného produktu obsahuje CCl_2FCH_2F .

13. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako uvedeného halogenethanu používá Cl_3CH_2Cl a uvedený proud plynného produktu obsahuje CCl_3CH_2F .

Zastupuje: